EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE GALVANISCHE LEITFÄHIGKEIT DÜNNER METALLSCHICHTEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT IN GÖTTINGEN

VORGELEGT

VON

ALFRED RIEDE

AUS WECHMAR (KREIS OHRDRUF)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

GÖTTINGEN 1914

LEIPZIG

JOHANN AMBROSIUS BARTH

1914

Von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung angenommen.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 1914.

Referent: Herr Geh. Regierungsrat Prof. Dr. E. Riecke.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Inhalt.

Seite

Literaturübersicht 7
I. Die chemisch niedergeschlagenen Schichten 11
1. Silberschichten 11
Herstellung 11
Widerstandsmessungen 12
Änderungen mit der Zeit 12
Temperaturkoeffizient 15
Die spezifische Leitfähigkeit 19
Theoretische Betrachtungen 26
2. Platinschichten 28
II. Die durch Kathodenzerstäubung gewonnenen Schichten (Cu, Ni, Pt) 28
Herstellung 28
Dickenmessung 33
Widerstandsmessungen 36

Literaturübersicht.

J. Moser[1]) hat den Widerstand an dünnen Platinschichten gemessen, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt waren. Die Dicke wurde durch Wägung bestimmt. Er fand, daß der spezifische Widerstand seiner Schichten 11,3—23 mal so groß ist wie der des gewöhnlichen Platins, wenn die Schichten in Wasserstoff und 82,3 mal so groß, wenn sie in Luft niedergeschlagen waren.

A. Oberbeck[2]) untersuchte die Leitfähigkeit von Silberschichten, die nach chemischen Methoden auf verschiedene Weise gewonnen waren. Es ergab sich, daß der Widerstand solcher Schichten mit der Zeit abnahm und selbst nach 2 Jahren noch nicht konstant geworden war. Die Abnahme wurde beschleunigt durch Erwärmung, durch mechanische Einwirkung (Druck), durch intensives Licht, durch elektrische Entladung und durch Eintauchen in Elektrolyte. Zu starke Erwärmung vermehrte aber den Widerstand. Oberbeck erklärt diese Erscheinung damit, daß zunächst eine von dem gewöhnlichen Silber verschiedene Modifikation vorliege, die erst allmählich in die gewöhnliche übergehe.

H. Lüdtke[3]) kam zu ähnlichen Ergebnissen an versilberten Gläsern, die nach einer der üblichen Methoden hergestellt waren. Auch er findet, daß der Widerstand mit der Zeit abnimmt, in einem Fall beim Erwärmen von 310 Ohm auf 2,7 Ohm. Nur die nach Martin[4]) und die bei höheren Temperaturen nach Böttger[5]) gewonnenen Schichten zeigten diese

---

1) J. Moser, Wied. Ann. **42.** p. 639. 1891.
2) A. Oberbeck, Wied. Ann. **46.** p. 265. 1892 u. **47.** p. 353. 1892.
3) H. Lüdtke, Diss. Greifswald 1893; Wied. Ann. **50.** p. 678. 1893.
4) M. A. Martin, C. R. **56.** p. 1044. 1863.
5) F. Kohlrausch, Prakt. Phys. p. 162. 1887.

Erscheinungen nicht. Durch Bestrahlen mit direktem Sonnenlicht oder durch Eintauchen in die Lösung eines Elektrolytes (Silbernitrat bildet eine Ausnahme) nahm die Leitfähigkeit zu. Auch Lüdtke erklärt seine Ergebnisse durch eine zweite Silbermodifikation.

F. B. Fawcett[1]) beschäftigte sich mit der Leitfähigkeit dünner Schichten im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit für hohe Normalwiderstände. Er stellte sie durch Zerstäubung einer aus einem Netz umeinandergewickelter Gold- und Platindrähte bestehenden Kathode her. Der Widerstand des so entstandenen Goldplatinfilms nahm zunächst ab, konnte aber durch Erwärmen und besondere Vorsichtsmaßregeln praktisch konstant gemacht werden. Der Temperaturkoeffizient war 0,1 Prom. und nahm mit der Dicke ab. Fawcett vermutet daher, daß er für eine bestimmte Dicke Null sein würde.

Isabelle Stone[2]) untersuchte den zeitlichen Verlauf des Widerstandes chemisch niedergeschlagener Silberspiegel, deren Dicke mit Hilfe der Wage bestimmt wurde. Der Widerstand w ließ sich durch die Gleichung darstellen

$$w = a + b e^{-k t^{0,42}},$$

wo a, b und k Konstanten sind, die vom Spiegel abhängen. t ist die Zeit. Erwärmen beschleunigte den Widerstandsabfall. Dünne Spiegel zeigten später eine Widerstandszunahme, auch im Vakuum.

A. C. Longden[3]) hat Platinschichten, die er durch Kathodenzerstäubung erhielt, auf ihre Brauchbarkeit als hohe Normalwiderstände untersucht. Er findet, daß der Widerstand mit der Zeit bei dicken Schichten abnimmt, während er bei dünnen zunimmt. Der Temperaturkoeffizient ist im ersten Fall positiv, im zweiten negativ und er ist Null, wenn der Widerstand sofort konstant war. Durch Kochen in Öl konnte die Widerstandsänderung beendet werden.

G. Vincent[4]) versuchte durch Widerstandsmessungen an chemisch niedergeschlagenen Silberschichten die Dicke der

---

1) F. B. Fawcett, Phil. Mag. **46**. p. 500. 1898.
2) I. Stone, Thes. Chicago; Phys. Rev. **6**. p. 1. 1898.
3) A. C. Longden, Phys. Rev. **11**. p. 40. 1900.
4) G. Vincent, Ann. Chim. Phys. VII, **19**. p. 421. 1900.

Oberflächenschicht (couche de passage) zu messen, d. h. die Dicke jener Schicht, deren Moleküle unter dem Einfluß merklich anderer Kräfte stehen, als die im Innern des Metalls. Die Ergebnisse einer Messungsreihe sind in Fig. 1 dargestellt. Die Abszisse ist die optisch gemessene Dicke, die Ordinate die Leitfähigkeit eines Quadrates, wenn die Stromlinien parallel einem Seitenpaar verlaufen. Vincent schließt daraus, daß die Summe der Oberflächenschichten Glas-Metall und Metall-Luft 50 $\mu\mu$ betrage. Nebenbei bestimmte er noch den

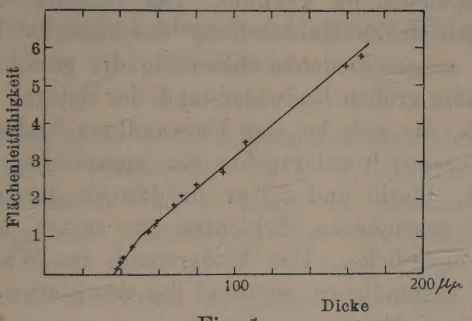

Fig. 1.

Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zu 0,14 Proz. für alle Schichtdicken bis 137 $\mu\mu$.

G. Moreau[1]) bestimmte gelegentlich einer Arbeit über den Halleffekt die Leitfähigkeit dünner Nickelschichten, die durch galvanische Vernickelung einer chemisch versilberten Glasplatte hergestellt wurden. Die Dicke der Nickelschicht wurde nach dem Faradayschen Gesetz berechnet. Für die Flächenleitfähigkeit ergab sich eine Kurve, die der von Vincent für Silber gefundenen analog war. Auch hier lag der Knick bei 50 $\mu\mu$. Daraus und aus der Beobachtung, daß ein Kollodiumüberzug den Widerstand der Schicht nicht änderte, schließt Moreau, daß die von Vincent angegebene Dicke der Oberflächenschichten für alle Körper gilt.

C. Grimm[2]) hat die Leitfähigkeitszunahme chemisch niedergeschlagener Silberschichten in ihrer Abhängigkeit vom Versilberungsverfahren und der Behandlung untersucht. Bei

1) G. Moreau, Journ. de Phys. III, 10. p. 478. 1901.
2) C. Grimm, Diss. Leipzig 1901.

den nach Böttger hergestellten Schichten nahm der Widerstand stets ab, während nach anderen Methoden gewonnene Spiegel diese Abnahme nur zeigten, wenn sie nicht zu dick oder aus stark verdünnten Lösungen niedergeschlagen waren.

Durch Erwärmen wurde der Widerstandsabfall beschleunigt; Licht hatte über die damit verbundene Erwärmung hinaus keinen Einfluß. Ebenso einflußlos erwiesen sich der elektrische Strom, Röntgenstrahlen und elektrische Wellen. Beim Polieren machte sich dagegen eine beträchtliche Widerstandsabnahme geltend, desgleichen im Vakuum. Der Verfasser erklärt diese Erscheinungen durch Umwandlung des zunächst in einer anderen Form ausgeschiedenen Silbers in die gewöhnliche. Den verhältnismäßig großen Endwiderstand der Spiegel führt er auf Risse zurück, die sich bei der Umwandlung bilden.

J. Patterson[1]) untersuchte den spezifischen Widerstand von Wismut, Platin und Silber in dünnen durch Kathodenzerstäubung gewonnenen Schichten in seiner Abhängigkeit von der Schichtdicke. Der Widerstand des Wismuts nahm an der Luft beständig zu, während der des Platins und Silbers, vor allem durch Erwärmen abnahm.

Die Dicke wurde auf optischem Wege und bei den ganz dünnen Schichten durch die Bestäubungszeit ermittelt. Bei den Platinspiegeln erwies sich der spezifische Widerstand konstant bis herab zu 10 $\mu\mu$. Dann nahm er schnell zu, besonders von 5 $\mu\mu$ an. Patterson schließt, daß diese Dicken mit der freien Weglänge der Elektronen vergleichbar sind. Der Temperaturkoeffizient war stets positiv und nahm mit abnehmender Dicke ab.

G. T. Beilby[2]) fand, daß der Widerstand von Gold- und Platinschichten, die mit Hilfe keramischer Vergoldungs- und Platinierungsflüssigkeiten hergestellt waren, beim Erwärmen zunächst ab, dann aber sehr stark zunahm (bis 10^{10} Ohm). Dabei wurden die Schichten gut durchsichtig.

V. Kohlschütter und A. Noll[3]) haben durch Kathodenzerstäubung erhaltene Silberschichten hinsichtlich des zeitlichen

---

1) J. Patterson, Phil. Mag. VI, 4. p. 652. 1902.

2) G. T. Beilby, Proc. Roy. Soc. London. 72. p. 226. 1904.

3) V. Kohlschütter u. A. Noll, Zeitschr. f. Elektrochem. 18. p. 419. 1912.

Verlaufes ihres Widerstandes untersucht. Sie fanden je nach dem Gasinhalt des Entladungsrohres einen verschiedenen spezifischen Widerstand und eine verschiedene Abhängigkeit von der Zeit. Sie erklären ihre Ergebnisse durch die Annahme, daß je nach dem Gasinhalt der Kathodenröhre der Silberniederschlag in verschiedener Weise aufgelockert ist, mit der Zeit aber zusammensintert. Dünne Schichten zerreißen bei diesem Vorgang. Die optischen Beobachtungen stimmten damit überein.

I. Die chemisch niedergeschlagenen Schichten.

1. Silberschichten.

Herstellung.

Gewöhnlich habe ich die Silberspiegel nach dem Böttgerschen Verfahren hergestellt. 10 g Silbernitrat werden in wenig Wasser gelöst und so lange mit Ammoniak versetzt, bis der entstandene Niederschlag fast verschwindet. Darauf wird filtriert und auf 1 Liter verdünnt. Die Reduktionsflüssigkeit erhält man durch Eingießen einer wässerigen Lösung von 2 g Silbernitrat in 1 Liter kochendes Wasser und Zusatz von 1,66 g Seignettesalz. Man läßt kurze Zeit sieden, bis der entstandene Niederschlag grünlich-grau aussieht. Dann filtriert man heiß. Es empfiehlt sich, die Lösungen möglichst frisch zu benutzen. Ich habe sie gewöhnlich einen Tag vor dem Gebrauch hergestellt.

Als Unterlage für die Silberspiegel benutzte ich 1—2 mm dicke Glasstreifen von ca. 8 cm Länge und 1—3 cm Breite. Nachdem sie sorgfältig in Natronlauge abgewaschen waren, wurden sie in einen Glastrog mit reiner NaOH-Lösung gelegt, und zwar mit der Seite, die später versilbert werden sollte, nach unten. Ein untergelegter Glasstab verhinderte das Aufliegen auf dem Boden des Gefäßes. Nach einigen Tagen wurden sie nach gründlichem Abspülen in ein ähnliches Bad von konzentrierter Salpetersäure gebracht. Erst am Tage der Versilberung wurden sie herausgenommen, abgespült und unter Wasser bis zum Gebrauche aufbewahrt. Sie wurden nur mit einer Pinzette mit Glasarmen angefaßt. Dieses Verfahren mag übermäßig peinlich erscheinen, es hat aber stets zu guten Spiegeln geführt, während bei weniger sorgfältigem Arbeiten

die Schichten oft fleckig aussahen. Die Versilberung geschah in Glaskästen, die ungefähr 1 cm über dem Boden mit zwei horizontalen Glasstäben versehen waren, auf denen die Spiegelstreifen mit ihren Enden aufgelegt wurden, und zwar mit der Gebrauchsseite nach unten. Der Trog hing gewöhnlich in einem Wasserbad von bestimmter Temperatur. Auch die Versilberungsflüssigkeiten wurden zuvor auf diese Temperatur gebracht. Zum Versilbern wurden gleiche Volumina der obigen gewöhnlich noch etwas weiter verdünnten Lösungen in dem Gefäß gemischt und ein oder mehrere Glasstreifen hineingelegt. Zunächst bemerkte man keine Veränderungen; allmählich schlug sich dann Silber auf den Gefäßwänden und den Glasstreifen nieder. Dabei blieb die Lösung vollkommen klar. Erst nach längerer Zeit wurde sie trübe und schließlich schmutziggrau. So lange blieben die Glasstreifen aber nur darin, wenn die Versilberung besonders dick werden sollte. Ein Streifen, der erst einige Zeit nach dem Zusammengießen der Lösungen aber immer noch bevor irgend eine Metallausscheidung bemerkbar war, hineingelegt wurde, erhielt einen viel dünneren Silberüberzug als die sofort eingelegten. Nach dem Herausnehmen und Abspülen mit destilliertem Wasser wurde das Silber von der Rückseite und den Rändern des Glasstreifens abgewischt. Dann ließ ich die Schicht an der Luft ohne besondere Vorsichtsmaßregeln trocknen. Das Abspülen muß sehr vorsichtig geschehen, da sonst das Silber beschädigt wird. Ich habe es schließlich so ausgeführt, daß ich das Wasser aus einer Glasspitze langsam ausströmen und an dem mit der Gebrauchsseite nach unten gehaltenen Spiegel entlang fließen ließ. Gewöhnlich am nächsten Tag wurden die Enden der Streifen besonders dick versilbert. Dabei löste sich gelegentlich die alte Schicht los, so daß der Spiegel unbrauchbar wurde. Die benutzten Schichten zeigten alle hohen Glanz. Unter dem Mikroskop sahen sie vollkommen zusammenhängend aus. Nur bei schiefer Beleuchtung waren Andeutungen einer Struktur zu erkennen.

Widerstandsmessungen.

Änderungen mit der Zeit. Die dick versilberten Enden der Spiegel wurden mit Stanniol umwickelt und dann die

Zuleitungsdrähte mit Klemmschrauben ähnlich denen, wie sie zu Verbindungen Blech-Draht gebräuchlich sind, daran befestigt. Dieser Kontakt hat nie zu Schwierigkeiten geführt, er war aber wenig zuverlässig, wenn die Enden nicht besonders dick versilbert waren.

Zu den Messungen diente eine Präzisionswalzenbrücke von Hartmann & Braun mit einem Drehspul-Spiegelgalvanometer als Nullinstrument. Der Meßstrom war selten stärker als 10 M.-A. Mit der Zeit nahm der Widerstand aller Schichten ab. Als Beispiel möge folgende Beobachtungsreihe dienen.

Dicke	Widerstand in Ohm am			
$\mu\mu$	16. 3.	19. 4.	6. 5.	21. 5.
27	21600	2500	1430	1030
30	1060	414	333	246
39	387	211	166	119
42	258	156	126	93
47	433	233	182	130

Alle Schichten waren am 14. 3. mit fast auf das Doppelte verdünnten Flüssigkeiten hergestellt worden. Die Badtemperatur betrug bei den zwei ersten 25°, bei den drei letzten 21°. Der Widerstandsabfall ist also bei den dünnsten Schichten am auffälligsten. Selbst nach Monaten ist die Leitfähigkeit noch nicht konstant.

Durch Erwärmen kann man den Abfall beschleunigen. So ging der Widerstand einiger Spiegel, die bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, in 16 Tagen zurück, von 249 Ohm auf 239 Ohm, von 26,0 Ohm auf 24,4 Ohm und von 21,2 Ohm auf 17,2 Ohm, während der Widerstand zweier anderer Schichten, die in dieser Zeit öfters tagsüber auf 78° erwärmt wurden, von 61,0 auf 37,2 Ohm und von 16,1 auf 9,45 Ohm zurückging. Die Temperatur von 78° wurde gewählt, weil man sie mit Hilfe von siedendem Alkohol leicht konstant halten kann.

Durch längeres Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur wird der Widerstand schließlich konstant, um dann wieder langsam zuzunehmen. So wurden an einem Spiegel, der sich

in einem von Wasserdampf umspülten Gefäß befand, folgende Werte gemessen:

2^{50}	2^{55}	3^{0}	3^{10}	3^{20}	5^{38} Uhr
702	642	620	597	591	608 Ohm

Am folgenden Tag stieg der Widerstand weiter. Dabei handelte es sich um einen sehr dünnen Spiegel. Bei dicken ist der Anstieg weniger auffällig. Steigert man bei einem schon ziemlich konstant gewordenen Spiegel die Temperatur weiter, so tritt abermals ein Abfall des Widerstandes ein. Fig. 2 stellt eine entsprechende Beobachtungsreihe dar.

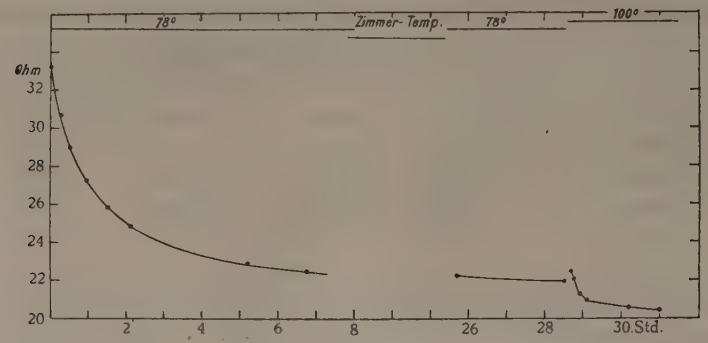

Fig. 2.

Durch Erwärmen auf 150° oder höher nahm der Widerstand schnell zu. Die Schicht wurde dabei viel durchsichtiger.

Bei Versuchen dieser Art blieben die Spiegel in einem Reagenzrohr eingeschlossen, durch dessen Korkstopfen die durch übergeschobene Glasröhren isolierten Zuleitungsdrähte führten. Diese Anordnung bot einmal den Vorteil, daß die Schichten gegen Säuredämpfe und dergleichen geschützt waren, dann aber verhinderte sie allzuschnelle Temperaturänderungen, die bei der ungleichen thermischen Ausdehnung von Metall und Glas zu Dehnungen und auch wohl zu Zerreißungen der Schicht führen.

Die Widerstandsabnahme beim Erwärmen scheint nicht reversibel zu sein. Zwar beobachtete ich einmal an einem Spiegel, der längere Zeit auf 100° erhitzt worden war, einen Anstieg des Widerstandes, als er auf 78° abgekühlt wurde. Aber dieser Anstieg setzte sich fort, als die ursprüngliche

Temperatur wieder hergestellt wurde. Es hatte sich also offenbar nur um die schon oben besprochene Widerstandszunahme gehandelt.

Der Widerstand, den man durch längeres Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur erhielt, spielte durchaus nicht die Rolle eines Endwiderstandes für diese Temperatur. Setzte man den Spiegel, nachdem er monatelang bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war, wieder jener höheren Temperatur aus, so ergab sich abermals ein Widerstandsabfall. Ein ziemlich dicker Spiegel (110—120 $\mu\mu$) war durch längeres Erhitzen auf 100° soweit konstant geworden, daß sein Widerstand bei dieser Temperatur von einem Tag zum anderen um noch nicht 1 Proz. abnahm. Nachdem er über ein Jahr bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war, wurde er wieder auf 100° erwärmt.

Sein Widerstand zeigte jetzt folgenden Gang:

3^{56}	4^{23}	5^{36}	7^{5} Uhr
3,73	3,71	3,68	3,66 Ohm

Schließlich wurde noch der Einfluß eines Vakuums auf die Widerstandsabnahme untersucht. Ein Spiegel wurde zu diesem Zweck luftdicht in ein Reagenzrohr eingeschlossen, das durch einen Hahn mit einer Gaede-Quecksilberpumpe verbunden werden konnte. Durch Kühlen mit Kohlensäureschnee wurde dafür gesorgt, daß kein Quecksilberdampf an den Spiegel gelangte. Um die Schicht möglichst frisch beobachten zu können, waren die Enden nicht erst verdickt worden. Der Widerstand wurde längere Zeit von Minute zu Minute gemessen, zunächst bei Atmosphärendruck, dann im Vakuum und schließlich wieder bei Atmosphärendruck. Fig. 3 (S. 16) gibt die Ergebnisse einer Beobachtungsreihe wieder. Die Widerstandsabnahme wird also im Vakuum beschleunigt, auch wenn kein Quecksilberdampf, der sich auf der Schicht kondensieren könnte, vorhanden ist. Der plötzliche Sprung, der sich in dem letzten Teil der Kurve bemerkbar macht, ist eine zufällige Erscheinung, wie ich sie öfters beobachtet habe.

Temperaturkoeffizient. Die oben erwähnten Dehnungen und Zerreißungen infolge ungleicher thermischer Ausdehnung von Metall und Unterlage stören natürlich besonders bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des Wider-

standes. Ich habe daher die Spiegel nie direkt in eine Badflüssigkeit getaucht, sondern sie befanden sich immer in einem Rohr, wie ich es bei den obigen Untersuchungen benutzte. Diese Anordnung bot hier den weiteren Vorteil, daß die kleinen unvermeidlichen Temperaturschwankungen des Wasserbades nur wenig auf den Spiegel übergingen. Sie brachte aber den Nachteil mit sich, daß man nicht wußte, ob der Spiegel schon die Badtemperatur angenommen hatte. Es wurde daher beim Erwärmen und Abkühlen möglichst symmetrisch verfahren,

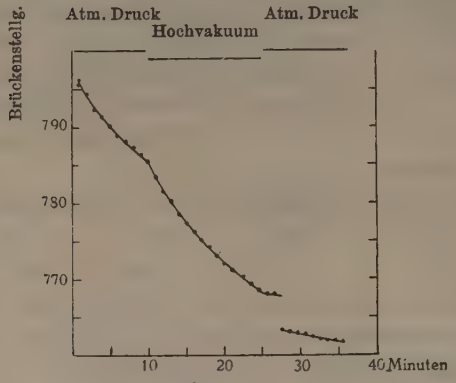

Fig. 3.

um auf diese Weise die Fehler wenigstens teilweise zu eliminieren. Steigerte man beim Erwärmen die Badtemperatur zunächst einige Grad über die Meßtemperatur, so änderte sich der Widerstand der Schicht nach 15 Minuten nur noch wenig. Es wurden aber stets mehrere Brückeneinstellungen im Abstand von je 2 Minuten vorgenommen. Bei diesen Beobachtungen wurde der Meßdraht durch Zusatzwiderstände auf die zehnfache Länge gebracht. Als Vergleichswiderstand diente ein technischer Stöpselrheostat. Durch tagelanges Erwärmen wurde der Widerstand des Spiegels zunächst möglichst konstant gemacht. Als Beispiel einer Meßreihe möge Tab. 1 dienen.

Die Widerstandsänderung pro Grad erwies sich unabhängig von der Temperatur. Der kleine Wert[1]), der sich fast immer für Intervalle ergab, die an die Temperatur, bei welcher der Spiegel gealtert wurde, heranreichten, erklärt sich wohl

1) Siehe Tab. 1. Temperaturintervall 75°—95°.

Tabelle 1.

$w_{18^\circ} = 0{,}978$

Temperatur	Einstellung der Brücke mit Zusatzwiderständen von 2 zu 2 Minuten. Erste Einstellung 15 Minuten nach Erhöhung der Badtemperatur						Reduktion auf den tausendteiligen Meßdraht	Quotient der Meßdrahtabschnitte	Differenz	Differenz reduziert auf $w_{18^\circ} = 1$	Temp.-Koeff. ‰
15,6°	—	435,3	435,2	435,3	435,2	435,3	493,5	0,9744			
30,0°	466,0	466,3	466,6	466,8	466,9	467,0	496,7	0,9869	0,0125	0,0128	0,89
45,0°	499,9	500,2	500,3	500,5	500,7	500,8	500,1	1,0004	0,0135	0,0138	0,92
60,0°	535,8	535,4	535,2	535,2	535,3	535,3	503,5	1,0141	0,0137	0,0140	0,93
75,0°	567,5	567,4	567,6	567,7	567,7	568,0	506,8	1,0276	0,0135	0,0138	0,92
95,0°	604,7	604,8	605,0	605,0	605,1	605,2	510,5	1,0429	0,0153	0,0156	0,78
75,0°	566,9	567,1	567,0	567,2	567,2	567,4	506,7	1,0272	0,0157	0,0160	0,80
60,0°	—	536,0	536,2	536,2	536,2	536,3	503,6	1,0145	0,0127	0,0130	0,87
45,0°	506,0	505,4	505,1	504,9	504,9	504,8	500,5	1,0020	0,0125	0,0128	0,85
30,0°	473,3	473,1	472,9	472,6	472,5	472,4	497,2	0,9889	0,0131	0,0134	0,89
18,2°	—	446,0	446,2	446,2	446,2	446,2	494,6	0,9786	0,0103	0,0105	0,89

durch eine dauernde Widerstandsabnahme, die in ihrer Wirkung auf den Zustand bei Zimmertemperatur durch andere Einflüsse verdeckt wird. Um die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Dicke und dem verschiedenen Grad der Alterung zu bestimmen, habe ich eine Reihe von Spiegeln in demselben Bad hergestellt. Nachdem sie zunächst in einem von Alkoholdampf umspülten Rohr gealtert worden waren, wurde ihr Temperaturkoeffizient zwischen 18° und 70° gemessen. Darauf wurden sie im Wasserdampfbad gealtert und abermals ihr Temperaturkoeffizient in demselben Intervall bestimmt. Weiteres Erwärmen auf 140° beschädigte die Schichten so sehr, daß sie für Messungen nicht mehr taugten. Tab. 2 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 2.

Dicke	Temperaturkoeffizient bezogen auf 18° in Promille pro Grad					
	nach dem Altern bei 78°			nach dem Altern bei 100°		
$\mu\mu$	steigende Temp.	sinkende Temp.	Mittel	steigende Temp.	sinkende Temp.	Mittel
35	1,00	0,96	0,98	1,00	0,90	0,95
38	1,26	1,26	1,26	1,22	1,26	1,24
45	1,46	1,46	1,46	1,42	1,39	1,40
47	1,40	1,38	1,39	1,24	1,24	1,24
50	1,58	1,56	1,57	1,59	1,54	1,56
62	1,36	1,35	1,36	1,36	1,18	1,27

Die Spalten 2—4 enthalten die Messungen nach dem Altern im Alkoholdampfbad, die drei letzten Spalten die Messungen nach dem Altern im Wasserdampfbad. Danach ist ein wesentlicher Einfluß des Alterns auf den Temperaturkoeffizienten nicht vorhanden. Wohl aber scheint er im Gegensatz zu Vincents Ergebnissen mit der Dicke zuzunehmen. Messungen an einem besonders dicken Spiegel, der durch mehrmaliges Versilbern eines Glasrohres gewonnen worden war, bestätigten das, indem sie als Temperaturkoeffizienten 1,82 Prom. ergaben. Diese Schicht zeigte aber nicht mehr den Hochglanz der anderen. Ein Glasrohr war als Unterlage gewählt worden, um den Gesamtwiderstand durch Einschneiden einer Schraubenlinie in die Silberschicht vergrößern zu können.

Die spezifische Leitfähigkeit. Nachdem die Schichten durch zwei möglichst parallele Längsrisse eine wohldefinierte Breite erhalten hatten, wurde der Widerstand eines Spiegelstückes in der Weise gemessen, daß ein bekannter Strom hindurchgeschickt und die Potentialdifferenz zwischen zwei aufgesetzten Spitzen durch Kompensation bestimmt wurde. Fig. 4 zeigt die Versuchsanordnung in schematischer Darstellung. AA' ist die Schicht, B ein Akkumulator, R ein Regulierwiderstand und N ein Normalmilliamperemeter. Die zu kompensierende Spannung wird mit Hilfe der Kontaktspitzen K_1, K_2 und K_3,

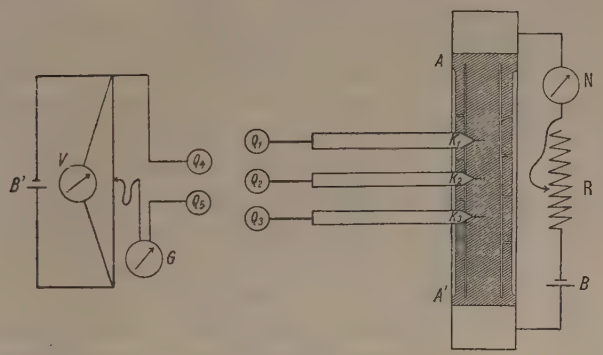

Fig. 4.

die aus Messingstreifen mit angelöteten Silberdrähten bestehen, abgenommen. Durch Schrauben (in der Figur nicht gezeichnet) konnten die Spitzen auf die Schicht gedrückt werden. Der Kontakt wurde mit Hilfe eines besonderen (ebenfalls nicht gezeichneten) Kreises mit Stromzeiger geprüft. Eine Anordnung von Quecksilbernäpfen Q_1—Q_5 gestattete ein beliebiges Paar von Kontakten an den Kompensationsapparat anzuschließen. Als solcher diente der Meßdraht der Walzenbrücke eventuell mit Zusatzwiderständen, später ein Stöpselrheostat. Ein Akkumulator B' lieferte die Spannung, die beständig durch ein Voltmeter V kontrolliert wurde. Als Nullinstrument G diente dasselbe Spiegelgalvanometer wie bei den Messungen mit der Wheatstoneschen Brücke. Primär- und Galvanometerstromkreis wurden erst im Augenblick der Messung geschlossen. Auf gute Isolation aller Leitungen mußte sorgfältig geachtet werden. Das Mittel aus den Messungen

mit zwei benachbarten Kontakten stimmte gut mit dem Ergebnis aus der Messung mit den beiden äußeren überein. Zur Bestimmung des Abstandes der Kontakte wurden sie auf eine berußte Platte gedrückt und die Entfernung der Spuren mit dem Horizontalkomparator gemessen. Beispiele solcher Messungen sind:

29. 10. 13	$K_1K_2 = 0{,}874$ cm	$K_2K_3 = 0{,}860$ cm
11. 11. 13	$K_1K_2 = 0{,}874$ „	$K_2K_3 = 0{,}855$ „
23. 1. 14	$K_1K_2 = 0{,}874$ „	$K_2K_3 = 0{,}858$ „

Die Schichtbreite wurde mit demselben Instrument bestimmt. Sie betrug 0,4—1,0 cm.

Die Schichtdicke wurde auf optischem Wege gemessen. Für dünne Schichten ist die Fizeausche[1]) Methode sehr bequem. Man bringt ein Körnchen Jod auf den Spiegel. Nach wenigen Minuten ist in der Nähe des Kornes das Metall bis auf das Glas in Jodsilber umgewandelt, während es in einiger Entfernung noch unverändert ist. Man hat dann eine Art Linse von Jodsilber, die mit ihrer planparallelen Mitte auf Glas, mit ihrem äußeren Teil auf Silber aufliegt. Im reflektierten Licht zeigt diese Linse ein Ringsystem von Farben dünner Blättchen. In der Mitte, also da, wo das Silber bis auf das Glas umgewandelt ist, gehört die Farbe der Reihe der Newtonschen Ringe mit schwarzem Zentrum an, denn der Brechungsexponent des Jodsilbers 2,23 liegt außerhalb der Werte für Luft und Glas. Da, wo sich unter dem Jodsilber noch Metall befindet, erleidet das Licht eine solche Phasenverzögerung, daß die Interferenzfarben der Reihe mit weißem Zentrum angehören. Man hat daher ein bequemes Mittel, die Ordnung der Farbe in der Mitte zu bestimmen. Die anormalen Farben, die da auftreten, wo beide Systeme ineinander übergehen, stören bei einiger Übung nicht.[2]) Ich benutzte folgende Versuchsanordnung, Fig. 5.

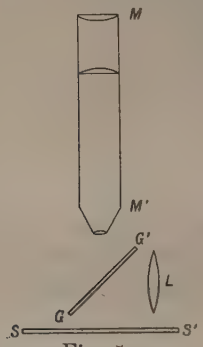

Fig. 5.

1) M. H. Fizeau, C. R. **52.** p. 267. 1861.

2) Näheres darüber vgl. M. Meslin, Ann. Chim. Phys. VI, 20. p. 56. 1890.

MM' ist ein schwaches Mikroskop, SS' die zu messende Schicht. Zwischen beiden befindet sich eine Glasplatte GG', die das von der Linse L kommende diffuse Tageslicht nach dem Spiegel reflektiert und das von dort zurückkommende nach dem Mikroskop durchläßt. Aus der beobachteten Interferenzfarbe ergibt sich mit Hilfe einer Tabelle der Newtonschen Farben, wie sie z. B. in Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik enthalten ist, die Dicke derjenigen Luftschicht, die der Jodsilberschicht optisch äquivalent ist. Mit Benutzung des oben angegebenen Brechungsexponenten kann man daraus die Dicke der Jodsilberschicht und damit die Dicke der Silberschicht berechnen. Es ist nämlich

$$\delta = \frac{s_2 \cdot a_1}{s_1 \cdot a_2} \cdot d = \frac{d}{4},$$

wo δ die Dicke der Silberschicht, d die Dicke der Jodsilberschicht, $s_1 = 10{,}5$ das spezifische Gewicht des Silbers, $s_2 = 5{,}71$ das des Jodsilbers, $a_1 = 108$ das Atomgewicht des Silbers und $a_2 = 235$ das Molekulargewicht des Jodsilbers bedeutet.

Da Jodsilber nicht ganz farblos, sondern deutlich gelbgrün ist, so ist das reflektierte Licht nicht nur durch Interferenzen, sondern auch durch Absorption gefärbt. Der dadurch bedingte Fehler ist um so größer, je dicker die Schicht ist. Die Fizeausche Methode ist also nur für dünne Spiegel brauchbar, für dicke hat sie nur orientierenden Wert.

Eine von Wiener[1]) angegebene Methode ist von diesem Übelstand frei. Auch bei ihr wird zunächst das Silber in Jodsilber übergeführt. Man sorgt dann für eine scharfe Begrenzung der Schicht und stellt ihr eine Glasplatte in geringem Abstand parallel. Die Dicke der zwischen beiden enthaltenen Luftschicht springt an der Grenze der Jodsilberschicht um deren Dicke d. Der Abstand der Glasflächen sei D. Bringt man das Ganze vor den Spalt eines Spektrometers, und zwar so, daß die Schichtgrenze vertikal zum Spalt steht, so beobachtet man, wenn die Schicht vom Spalt aus mit weißem Licht beleuchtet wird, ein kontinuierliches Spektrum mit zwei Systemen von Interferenzstreifen. Das eine System gehört zur Dicke D, das andere zur Dicke $D—d$. Indem man die

1) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 629. 1887.

beiden Glasplatten, die ich gewöhnlich durch zwei Stanniolstreifen voneinander trennte, mit Hilfe von Schrauben an der einen oder anderen Ecke mehr oder weniger zusammenpreßt, kann man immer erreichen, daß die Interferenzstreifen die Schichtgrenze senkrecht schneiden. Ich habe es bequem gefunden, von der Jodsilberschicht nur einen ca. 2 mm breiten Streifen stehen zu lassen, der so vor den Spalt gestellt wurde, daß das Streifensystem der von ihm begrenzten Luftschicht als schmales Band durch die Mitte des Gesichtsfeldes verlief. Da das zur Verfügung stehende Spektrometer keine Einrichtung besaß, um die Schicht durch den Spalt hindurch zu beleuchten, wurde die Beleuchtungsvorrichtung zwischen Spalt und Spiegel gestellt. Um der vertikalen Inzidenz sicher zu sein, war ein zweiter einige Millimeter breiter Spalt angebracht, den das Licht auf Hin- und Rückweg passieren mußte. Eine Linse entwarf ein reelles Bild der Schicht auf dem Spektrometerspalt. Als Lichtquelle diente gewöhnlich eine Nernstlampe für $^1/_2$ Amp., gelegentlich auch eine kleine Bogenlampe. In jedem Fall wurden die Wärmestrahlen durch eine Wasserplatte absorbiert. Das Spektrometer hatte ein Flintglasprisma mit einem brechenden Winkel von 60°, der Teilkreis gestattete mit Hilfe des Nonius 20 Sekunden direkt abzulesen. Die mit Sonnenlicht ausgeführte Eichung wurde an jedem Meßtage mit dem Wasserstoffspektrum kontrolliert.

λ_m sei die einem Absorptionsstreifen in dem zu D gehörigen System entsprechende Wellenlänge. m sei die Ordnung dieses Streifens. Dann ist

$$2D = m\lambda_m; \tag{1}$$

analog ist

$$2D = (m+1)\lambda_{m+1}; \tag{2}$$

für einen Streifen des anderen Systems gilt

$$2(D-d) = m'\lambda_{m'}. \tag{3}$$

Dieser Streifen möge zwischen den beiden anderen liegen. Dann wird m' nur wenig kleiner als m sein. Es sei

$$m' = m - h.$$

Aus Gleichung (1) und (2) ergibt sich

$$m = \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}}.$$

Aus Gleichung (1) und (3) folgt

$$2d = m\lambda_m - m\lambda_{m'} + h\lambda_{m'}$$
$$= \frac{\lambda_m - \lambda_{m'}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}} \lambda_{m+1} + h\lambda_{m'}.$$

In den Quotienten $\frac{\lambda_m - \lambda_{m'}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}}$ kann man die Spektrometerablesungen direkt einsetzen, d. h. man kann so rechnen, als ob die Wellenlänge proportional der Ablenkung im Prisma sei. Den Wert von h bestimmt man leicht durch eine rohe Messung nach der Methode von Fizeau. Gewöhnlich habe ich an drei Stellen des Spektrums die Streifenverschiebung beobachtet. Auf diese Weise dürfte der Einfluß der Zickzackreflexionen in der Schicht hinreichend eliminiert worden sein. Die Dicke wurde möglichst an den Stellen des Spiegels gemessen, wo sich bei der Widerstandsbestimmung die Kontaktspitzen befunden hatten. Das Mittel aus den Messungen an zwei Stellen galt als die Dicke der Schicht zwischen diesen beiden Stellen. Als Beispiel einer solchen Messung[1]) möge Tab. 3 dienen.

Tab. 4 enthält die Leitfähigkeits- und Dickenmessungen an einer Serie von Spiegeln, die mit denselben Versilberungsflüssigkeiten hergestellt waren. Bei den ersten zehn Schichten wurden die Lösungen noch um die Hälfte verdünnt. Der genaueren Dickenmessung wegen wurden diese Schichten auf Spiegelglas niedergeschlagen, das, wie Interferenzversuche zeigten, ziemlich eben war. Spalte 1 enthält die Temperatur des Versilberungsbades, Spalte 2 dessen Dauer, Spalte 3 den Gesamtwiderstand 1—2 Tage nach der Herstellung, Spalte 4 den Widerstand, nachdem die Schichten 4 Tage auf 100° erwärmt worden waren. Spalte 5 und 6 geben die Flächenleitfähigkeit an, d. h. die Leitfähigkeit eines Quadrates, wenn die Stromlinien parallel einem Seitenpaar verlaufen, und zwar gemessen mit 20 bzw. 30 M.-A. Primärstrom zwischen der mittleren und einer äußeren Kontaktspitze. Es sollten dieselben Zahlen sein. Spalte 7 und 8 enthalten die analogen Ergeb-

1) Über die Entkräftung von Einwänden gegen diese Methode vergleiche die oben erwähnte Arbeit von G. Vincent und C. H. Sharp, Ann. d. Phys. 3. p. 210. 1900.

Tabelle 3.

Dickenmessung nach Wiener.

Dicke nach Fizeau 56 $\mu\mu$, also $h = 0$.

d_I:	λ_m:	5° 57′ 0″	5° 1′ 0″	3° 36′ 20″
	$\lambda_{m'}$:	5 48 40	4 50 20	3 21 30
	λ_{m+1}:	5 45 0	4 45 40	3 17 0
	$\lambda_{m'}$:	5 48 30	4 50 40	3 21 30
	λ_m:	5 57 20	5 1 20	3 35 40
	d_I:	225 $\mu\mu$	202 $\mu\mu$	201 $\mu\mu$

$$\delta_I \text{ (Mittel)} = \frac{209}{4} = 52\ \mu\mu$$

d_{II}:	λ_m:	6° 1′ 20″	4° 49′ 10″	3° 18′ 40″
	$\lambda_{m'}$:	5 52 40	4 37 0	3 4 0
	λ_{m+1}:	5 48 40	4 31 40	2 59 0
	$\lambda_{m'}$:	5 52 30	4 37 10	3 3 40
	λ_m:	6 1 20	4 48 20	3 17 40
	d_{II}:	223 $\mu\mu$	196 $\mu\mu$	192 $\mu\mu$

$$\delta_{II} \text{ (Mittel)} = \frac{204}{4} = 51\ \mu\mu$$

d_{III}:	λ_m:	5° 52′ 10″	4° 51′ 30″	3° 20′ 40″
	$\lambda_{m'}$:	5 43 0	4 40 10	3 7 0
	λ_{m+1}:	5 37 40	4 35 00	3 0 40
	$\lambda_{m'}$:	5 43 0	4 40 20	3 6 40
	λ_m:	5 51 50	4 51 40	3 21 0
	d_{III}:	198 $\mu\mu$	196 $\mu\mu$	179 $\mu\mu$

$$\delta_{III} \text{ (Mittel)} = \frac{191}{4} = 48\ \mu\mu$$

Schichtdicke zwischen K_1 u. K_2 52 $\mu\mu$,
zwischen K_2 u. K_3 50 $\mu\mu$.

nisse für die mittlere und die andere Kontaktspitze. Der Inhalt der übrigen Spalten ergibt sich wohl hinreichend aus den Köpfen. Die spezifische Leitfähigkeit ist beträchtlich kleiner als die des Silbers in Drahtform. Zufällig enthält die Serie keine Schicht mit unendlichem Widerstand. Ich habe aber auch solche beobachtet, ohne daß Diskontinuitäten zu erkennen gewesen wären. Fig. 6 stellt das Ergebnis graphisch dar. Die Kurve hat denselben Charakter wie die von Vincent

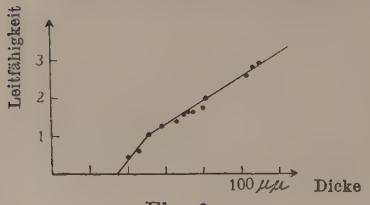

Fig. 6.

Tabelle 4.

Leitfähigkeit der Silberschichten.

1. Temp. d. Bades	2. Dauer des Bades Min.	3. Gesamtwdst. in Ohm 20. 7. 12	4. Gesamtwdst. in Ohm 24. 7. 12	5. Flächenleitfähigkeit in Ohm^{-1} I 20 M.-A.	6. Flächenleitfähigkeit in Ohm^{-1} I 30 M.-A.	7. Flächenleitfähigkeit in Ohm^{-1} II 20 M.-A.	8. Flächenleitfähigkeit in Ohm^{-1} II 30 M.-A.	9. Dicke in $\mu\mu$ I	10. Dicke in $\mu\mu$ II	11. Flächen-Leitf. Mittel	12. Dicke Mittel	13. Spezif. Leitfähigkeit $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$
22°	7	47	10,3	0,551	0,548	0,620	0,616	46	46	0,584	46	$1,27 \cdot 10^{5}$
22°	$10^1/_2$	28,2	4,5	1,59	1,59	1,455	1,459	71	70	1,52	70	2,17
22°	13	21,3	4,0	1,76	1,76	1,73	1,73	80	81	1,74	80	2,17
22°	9	22,5	5,3	1,297	1,296	1,202	1,197	57	58	1,25	58	2,16
22,6°	10	18,6	4,0	1,621	1,616	1,575	1,575	74	74	1,60	74	2,16
23°	$15^1/_2$	13,2	3,1	2,01	2,01	1,924	1,923	79	83	1,96	81	2,42
25°	9	17,0	6,3	1,057	1,056	0,983	0,980	52	50	1,02	51	2,00
25°	11	13,6	3,7	1,655	1,658	1,544	1,543	72	71	1,60	72	2,22
25°	10	15,0	2,6	2,73	2,73	2,45	2,45	101	104	2,59	102	2,54
25°	7	21,5	4,4	1,400	1,395	1,370	1,373	66	66	1,38	66	2,09
25°	12	11,6	2,3	2,80	2,80	2,85	2,85	106	107	2,82	106	2,66
25°	16?	12,9	3,1	2,97	2,97	2,80	2,80	112	106	2,88	109	2,64
22°	5			0,477	0,478	0,478	0,479	39	41	0,478	40	1,20
21,4°	5			0,472	0,473	0,448	0,449	40	40	0,460	40	1,15

gefundene. Die Flächenleitfähigkeit nimmt linear ab bis herab zu 50 $\mu\mu$, von da ab aber beträchtlich schneller. Die Verlängerung der für dicke Schichten geltenden Geraden schneidet die Abszissenachse bei ca. 20 $\mu\mu$.

Die beiden Spiegel, die in der Tabelle zuletzt aufgeführt sind, gehören nicht zu derselben Serie; sie wurden aber in analoger Weise gewonnen und behandelt.

Theoretische Betrachtungen.

Die wahrscheinlichste Erklärung für die Beobachtungen scheint mir folgende zu sein. Die Silberschicht entsteht in der Weise, daß sich das Metall zunächst an diskreten Punkten abschneidet, wie es ja immer geschieht, wenn in einem System eine neue Phase erscheint. Die weitere Ausscheidung erfolgt wesentlich an den so gebildeten Keimen. Es entstehen dadurch auf der Glasunterlage Halbkugeln von Silber, die sich im Verlaufe des Wachstums schließlich einmal berühren. Da die Keime ganz unregelmäßig verteilt sind, wird die Berührung nicht an allen Stellen gleichzeitig erfolgen. Sobald dieser Vorgang so weit fortgeschritten ist, daß eine zusammenhängende Brücke über die ganze Glasplatte hinweg besteht, wird die Leitfähigkeit merklich. Eine nur geringe weitere Vergrößerung der Halbkugeln vermindert den Widerstand beträchtlich, denn einmal wird die Zahl der Verbindungen schnell zunehmen, und dann sind die sich entgegenwachsenden Teile der Halbkugeloberflächen fast parallel. Eine nur geringe Vergrößerung des Radius führt also zu einer beträchtlichen Verdickung der Schicht in der Berührungsebene der Halbkugeln. Die schnelle Zunahme der Leitfähigkeit mit der Dicke wird sich fortsetzen, bis die Kugelradien so groß geworden sind, daß die Oberfläche des Spiegels so gut wie eben ist. Von da an wird die Leitfähigkeit der Schicht als Funktion der Dicke durch eine gerade Linie dargestellt. Diese Linie wird aber nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehen, sondern sie wird die Dickenachse bei einem positiven Wert schneiden; denn die Keime schoben bei ihrem Wachsen Verunreinigungen (Staubkörner u. dgl.) vor sich her, die dann, als sich die Halbkugeln berührten, teilweise

von dem Metall umschlossen wurden und nun die Leitfähigkeit vermindern. Später, wenn die Oberfläche des Spiegels schon ziemlich eben ist, werden solche Verunreinigungen senkrecht zur Schicht verschoben und nur noch selten umwachsen. Sie werden also auch den Widerstand nicht wesentlich oder wenigstens in gleicher Weise für alle Dicken beeinflussen.

Das Silber hat sich aber nicht in der gewöhnlichen Form ausgeschieden, es wandelt sich erst allmählich in diese um. Dabei mag dahingestellt bleiben, in welcher Form das Metall zunächst vorlag. Am wahrscheinlichsten scheint mir die Auffassung, daß es sich zunächst um sehr kleine Kristalle handelt, die allmählich unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zu größeren zusammensintern. Dieser Vorgang, der mit einer Widerstandsabnahme verbunden ist, wird durch die Festigkeit des Silbers behindert; er wird also durch Einflüsse, die die Moleküle beweglicher machen, z. B. Erwärmen, beschleunigt werden. Hält man den Spiegel auf einer bestimmten Temperatur, so wird nach einiger Zeit die Umlagerung der Moleküle, soweit sie bei dieser Temperatur möglich ist, praktisch vollendet, der Widerstand also konstant geworden sein. Steigert man nun die Temperatur weiter, so werden neue Umlagerungsmöglichkeiten gegeben, d. h. der Widerstand fällt abermals ab. Erhitzt man zu hoch, so führt das Zusammensintern schließlich zu Zerreißungen und der Widerstand nimmt zu. Ein Teil der beobachteten Widerstandszunahme mag auch auf chemische Einwirkungen der Luft und ihrer Verunreinigungen zurückgehen. Die Umlagerung der Moleküle bei einer bestimmten Temperatur ist streng genommen erst nach unendlicher Zeit vollendet. Bewahrt man daher eine Schicht, deren Widerstand bei höherer Temperatur praktisch konstant geworden war, längere Zeit bei Zimmertemperatur auf, so werden auch da noch langsam Umlagerungen vor sich gehen, und es werden dabei Moleküle in Lagen kommen, die sie zwar bei dieser tieferen Temperatur nicht mit merklicher Geschwindigkeit verlassen können, wohl aber, wenn man wieder auf die frühere höhere erwärmt. Man wird also in diesem Fall eine neue Widerstandsabnahme beobachten.

Um den schnelleren Abfall des Widerstandes im Vakuum

zu erklären, kann man sich vorstellen, daß das Zusammensintern noch durch anhaftende Flüssigkeitsschichten gehindert wird, die im Vakuum schneller abgegeben werden als bei Atmosphärendruck.

2. Platinschichten.

Die Platinschichten wurden mit Hilfe von keramischer Platinierungsflüssigkeit hergestellt, die von Heraeus in Hanau bezogen worden war. Als Unterlage diente Objektträgerglas (ca. 1 mm dick). Die Reinigung geschah in derselben Weise wie bei der Herstellung der Silberspiegel, nur wurden die Glasstreifen zuletzt noch in Alkohol und Äther abgespült. Nachdem die Platinierungsflüssigkeit darauf gebracht worden war, wurden sie auf *horizontaler* Unterlage im Luftbad bei ca. 60° langsam getrocknet. Dabei verteilte sich die Flüssigkeit gleichmäßig über das Glas. Dann wurde die Temperatur auf 350° und nach einiger Zeit auf ca. 450° gesteigert. Die Glasstreifen verbogen sich dabei, und zwar so, daß die platinierte Seite konkav wurde. Die Schichten zeigten denselben Hochglanz wie die Silberspiegel. Da aber schon makroskopisch Löcher zu erkennen waren, habe ich quantitative Messungen nicht angestellt. Die Schichten hafteten so fest am Glas, daß man Zuleitungsbleche bei einiger Vorsicht anlöten konnte. Der Widerstand war gut konstant. Messungen des Temperaturkoeffizienten an zwei Spiegeln ergaben 1,2 Prom.

II. Die durch Kathodenzerstäubung gewonnenen Schichten.

Herstellung.

Die zu den folgenden Messungen benutzten Schichten wurden in strömendem Wasserstoff durch Kathodenzerstäubung hergestellt. Der Apparat war dem von Rümelin[1]) beschriebenen nachgebildet. Der Vorraum V (Fig. 7), an den durch einen Schliff ein P_2O_5 enthaltendes Gefäß V_1 angeschlossen war, enthielt elektrolytisch aus Kalilauge entwickelten Wasserstoff von ungefähr Atmosphärendruck. Von V führte ein Rohr R_1 über die Hähne H_2 und H_3 zum Zerstäubungsapparat.

1) G. Rümelin, Phys. Zeitschr. **13.** p. 1222. 1912.

Im Nebenschluß zu H_2[1]) lag eine Kapillare von ca. 80 cm Länge und 0,07 mm lichter Weite. Sie war aus einem Vorrat von 0,1 mm Kapillaren ausgewählt worden. Das als T-Stück ausgebildete Rohr R_1 mündete unter der inneren Glocke G_1, die ohne Fett auf die als Anode dienende Grundplatte AA_1 aufgesetzt war. Diese bestand aus Messingguß. Ein mehrere Millimeter dickes Blech aus demselben Material war mit reichlich Zinn darauf gelötet. Um zu verhindern, daß Kathodenstrahlen an das Kittmaterial (weißer Siegellack;

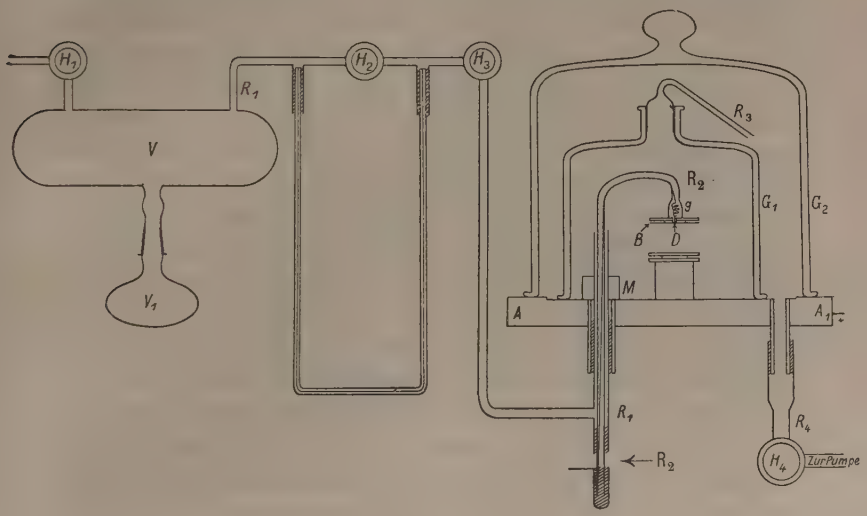

Fig. 7.

in der Figur schraffiert) gelangte, war über den inneren Teil von R_1 ein gutpassender Messingring M geschoben. In dem Hals von G_1 saß ein nichtgefetteter Schliff, der in ein Rohr R_3 von 6 cm Länge und ca. 3 mm lichter Weite auslief. Die äußere Glocke G_2 wurde mittels Fett auf die Grundplatte aufgedichtet. Aus dem Raum zwischen den beiden Glocken führte durch die Grundplatte hindurch ein Rohr R_4 mit dem Hahn H_4 nach der Quecksilberluftpumpe. Ein von Kohlensäureschnee oder flüssiger Luft umgebenes Kühlgefäß verhinderte, daß Quecksilberdampf unter die Glocken gelangte.

1) H_2 wurde nur geöffnet, wenn V evakuiert werden sollte.

Als Dichtungsfett diente selbstbereitetes weiches Ramsayfett. Die zu zerstäubenden Metalle wurden als Bleche verwandt. Silber und Kupfer, die als chemisch rein von Kahlbaum bezogen waren, hatten die Größe $4 \cdot 6$ cm^2. Reines Nickelblech habe ich nicht erhalten können; ich habe schließlich technisch reines benutzt. Hier und beim Platin, das von Heraeus in Hanau stammte, war die Größe $4 \cdot 7$ cm^2. Folgende Befestigungsart hat sich gut bewährt. Das den negativen Zuleitungsdraht umschließende Glasrohr R_2 erweiterte sich zu einer kleinen Glocke g mit ebenem, ziemlich horizontalem Rand. In dieser endete die Stromzuführung in einer Stahlspiralfeder, deren unteres Ende zu einem Haken gebogen war. An ihm hing ein Draht D aus demselben Material wie die Kathode. Sein unteres Ende war zu einem flachen Kopf zusammengestaucht, der das Kathodenblech B trug. Zwischen diesem und dem unteren Rand von g befanden sich zwei dünne Glasplatten. Die obere hatte dieselbe Größe wie die Kathode, die untere war beträchtlich kleiner. Beide waren mit einer Durchbohrung für den Draht D versehen. Durch diese Anordnung blieb die Kathode von der Metallschicht isoliert, die bei Stromdurchgang bald den gesamten Inhalt der kleineren Glocke überzog. Ferner verhinderte sie übermäßige Erwärmung von Glasteilen. Natriumlicht habe ich bei dieser Anordnung nie beobachtet, während es sehr deutlich hervortrat, als ich nur *eine* Glasplatte von der Größe der Kathode hinter dieser angebracht hatte. Durch einen mäßig dünnen Glasfaden, den man an der geeigneten Stelle zwischen die beiden Schutzglasplatten schob, konnte man die Kathode in horizontale Lage bringen. Die Spiralfeder gestattete, verschiedene Bleche bequem gegeneinander auszuwechseln. Die zu bestäubende Glasplatte (ein Objektträger $14 \cdot 48$ mm^2, 1 mm dick), die im folgenden kurz als Spiegelplatte bezeichnet werden wird, ruhte auf einem Tischchen, das aus einem Messingring und drei aufgelegten Glasplatten bestand. Die mittlere dieser drei Platten war beträchtlich kleiner als die beiden anderen. Auf diese Weise blieb die obere auch nach längerem Zerstäuben von der unteren isoliert. Die Höhe dieses Tischchens betrug 36 mm, der Abstand der oberen Platte von der Kathode 24 mm. Um den Einfluß des Randes auszuschalten, wurde die Spiegelplatte

von einem Rahmen aus Glasstreifen gleicher Dicke umgeben. Damit diese gut anschlossen, waren die Ränder der Spiegelplatte und der Glasstreifen gerade geschliffen. Schließlich war noch eine Vorrichtung angebracht (in der Figur nicht gezeichnet), um die Spiegelplatte zunächst gegen Bestäuben zu schützen und erst dann freizugeben, wenn die gewünschten Versuchsbedingungen erreicht waren. Sie bestand aus einem Messingblech, das sich in ganz geringem Abstand über der Spiegelplatte befand und durch eine Arretierung in dieser Lage festgehalten wurde. Durch einen Elektromagneten konnte von außen die Hemmung gelöst werden, worauf das Messingblech durch eine Feder zur Seite bewegt wurde. Der Schutz war so wirksam, daß nach dreiviertel Stunden Entladungsdauer die Spiegelplatte noch keine merkliche Leitfähigkeit zeigte ($< 10^{-6}$). Den Entladungsstrom lieferten Akkumulatorenbatterien, die so geschaltet wurden, daß 1000 Volt auf die Vorschaltwiderstände kamen. Die Spannung wurde an einem Braunschen Elektrometer gemessen, bei dem ein Skalenteil = 100 Volt war, der Strom mit einem Milliamperemeter mit einer Empfindlichkeit von 0,2 M.-A. pro Skalenteil. Als Vorschaltwiderstände dienten ein Kurbelrheostat von $20 \cdot 10^4$ Ohm und ein Schieberwiderstand von $4 \cdot 10^4$ Ohm. Der Druck im Entladungsgefäß wurde nicht gemessen, er dürfte $^1/_{20}$ mm Quecksilber betragen haben.

Die Spiegelplatte wurde vor dem Bestäuben in einem Gemisch von Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure gekocht, in destilliertem Wasser abgespült, mit einem Tuch getrocknet und auf ca. 400° erwärmt. Darauf wurde sie möglichst schnell (längstens eine Stunde nach dem Erwärmen) in den Zerstäubungsapparat gelegt. Nachdem dieser ziemlich weit evakuiert worden war, wurde der Hahn H_3 geöffnet. Die Pumpe lief nun mindestens noch eine Stunde, gewöhnlich aber länger, bis der Strom eingeschaltet wurde. Während dieser Zeit wurde an keinem Hahn gedreht. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmaßregeln habe ich nie Fettdämpfe bemerkt, während ohne sie die Kathode oft deutliche Spuren von Kohlenstoff zeigte. Die Vorschaltwiderstände und die Geschwindigkeit des die Pumpe treibenden Elektromotors wurden nun so reguliert, daß eine bestimmte Entladungsspannung und eine bestimmte

Stromstärke herrschte. Dabei war darauf Rücksicht zu nehmen, daß beim Wegschnappen des Schutzbleches der Widerstand des Gefäßes abnahm. Wenn die gewünschten Verhältnisse erreicht waren, so wurde der Magnet erregt und die Spiegelplatte wurde frei. Gewöhnlich mußte nun Vakuum und Vorschaltwiderstand noch etwas reguliert werden, um die genauen Strom- und Spannungswerte zu erhalten. Nach einiger Übung genügte eine halbe Minute dazu. Elektrometer und Amperemeter waren vollkommen ruhig und es machte keine Mühe, sie bis auf $\pm$ 0,5 Skalenteil konstant zu halten. Bei guter Einstellung der Pumpengeschwindigkeit bewegte sich der Zeiger des Amperemeters in einer Viertelstunde kaum um $^1/_{10}$ Intervall. Gewöhnlich mußte aber nachreguliert werden schon mit Rücksicht auf die Spannungsschwankungen im städtischen Netz, an das der Motor angeschlossen war. Nach dem Ausschalten des Entladungsstromes blieb das Gefäß noch wenigstens eine halbe Stunde unter Vakuum stehen, damit der Spiegel sich abkühlen konnte.

Sollte ein neues Metall zerstäubt werden, so wurden alle Glasteile von dem alten befreit. Bevor aber Messungen mit dem neuen gemacht wurden, wurde erst einmal stundenlang die Entladung unterhalten, damit der Apparat in einen Zustand kam, der sich bei weiterem Stromdurchgang nicht mehr änderte. Die Angabe, die sich öfters in der Literatur findet, daß sich die Auffangplatte für die Metallschicht an der Grenze des Kathodendunkelraumes befinden müsse, habe ich nicht bestätigt gefunden. Glasstreifen, die direkt auf der Grundplatte, also auf der Anode lagen, erhielten stets einen guten Metallbelag; nur dauerte es sehr lange, bis er einige Dicke erreicht hatte. Die durch Kathodenzerstäubung gewonnenen Schichten zeigten sehr hohe Politur und hafteten so fest an der Glasunterlage, daß das Ritzen mit einer Nadel nicht immer sicher gelang. Nur bei Silber ist es mir nicht geglückt, gleichmäßig gute Spiegel zu erhalten. Sie zeigten fast immer trübe Flecken. Unter dem Mikroskop konnte man erkennen, daß sich an diesen Stellen das Silber blasenförmig von der Unterlage abgelöst hatte, wie wenn es durch vom Glas abgegebenem Dampf in die Höhe gehoben sei. Ich brachte daher im Entladungsgefäß noch eine elektrische Heizvorrichtung an, um die Spiegelplatte

vor dem Bestäuben von Oberflächenschichten zu befreien. Sie bestand aus 0,1 mm dickem Konstantandraht, der in engen Windungen um einen Glasstreifen gewickelt war. Der Heizstrom wurde so reguliert, daß der Draht hellrot glühte. Die Spiegelplatte lag direkt darauf. Aber selbst, wenn bei gutem Vakuum stundenlang erwärmt worden war, mißglückten die Schichten oft, so daß ich die Versuche schließlich aufgab.

Nur eine Erscheinung, die sich dabei zeigte, möchte ich erwähnen. Das Schutzblech hatte zunächst eine solche Form, daß es nur den mittleren Teil der Spiegelplatte bedeckte. Die Enden wurden also bestäubt, sobald der Strom eingeschaltet wurde, während die Mitte erst nach Entfernung des Schutzbleches der Bestäubung zugänglich war. Dabei blieb stets ein sehr schmaler Streifen zwischen dem Mittelstück und den schon bestäubten Enden frei von Metall.

Dickenmessung.

Die Dicke der Spiegel habe ich bei den Messungen dieses Abschnittes durch Wägung vor und nach dem Bestäuben bestimmt. Die Wage hatte eine Empfindlichkeit von 0,2 mg pro Skalenteil bei 12 Sekunden einfacher Schwingungsdauer. Der Spiegel wurde abwechselnd dreimal auf der einen und zweimal auf der anderen Schale gewogen und die Ergebnisse in der üblichen Weise zum Mittel vereinigt. Der Wägefehler hat 0,02 mg kaum überschritten, so daß sich als maximaler Fehler in dem Gewicht der Schicht 0,04 mg ergeben würde. Da die Spiegel ca. 7 qcm Flächeninhalt hatten, entspricht das einem Fehler von 0,006 mg cm^{-2} in der Dicke. Durch einige Staubkörner, abspringende Glassplitter oder dergleichen kann der Fehler natürlich beträchtlich vergrößert werden. Um Gewichtsänderungen der Spiegelunterlage möglichst zu eliminieren, diente als Gewicht wesentlich eine zweite Glasplatte, die aus derselben Scheibe geschnitten war wie die Spiegelplatte. Außerdem habe ich, von einigen Messungen an besonders dicken Schichten abgesehen, nur einen 2 mg-Reiter benutzt. Beide Glasplatten wurden immer in gleicher Weise behandelt. Nur wurde die eine im Entladungsgefäß gegen Bestäuben geschützt.

Die Methode der Wägung versagt bei sehr dünnen Schichten. In diesem Fall habe ich die Dicke aus der Bestäubungszeit berechnet unter der Voraussetzung, daß bei

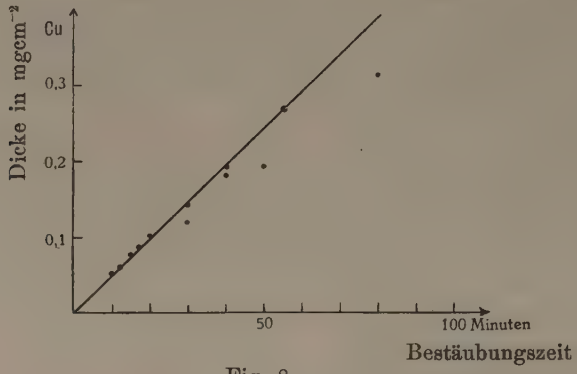

Fig. 8.

gleichen Bedingungen, d. h. gleichem Entladungsstrom, gleicher Spannung und gleicher Lage der Spiegelplatte, die Dicke linear von der Bestäubungszeit abhängt, wenigstens für dünnere Schichten. Die Figuren 8—10, die für Kupfer, Nickel und

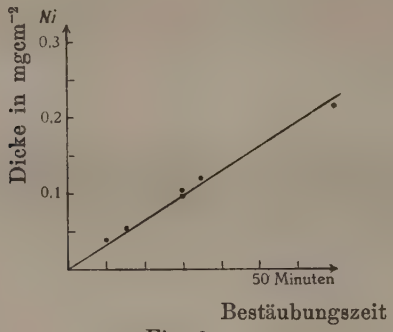

Fig. 9.

Platin als Abszisse die Zeit und als Ordinate die Dicke angeben, rechtfertigen jene Annahme. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in den Tabb. 5—7, Spalte 2 und 3 angegeben. Diese Tabellen enthalten von Vorversuchen abgesehen, sämtliche Spiegel, die ich hergestellt habe, mit Ausnahme eines einzigen. Bei Kupfer ist die Schicht 8 in der Kurve

nicht berücksichtigt, weil die Entladung wenig konstant war. Vor Herstellung des Nickelspiegels 5 war die Kathode noch einmal gereinigt worden, daher sind die vorhergehenden Messungen zur Bestimmung der Zerstäubungsgeschwindigkeit nicht benutzt worden. Die Werte würden übrigens nicht wesentlich abweichen, wie sich aus Spalte 4 ergibt, die die aus den Bestäubungszeiten berechneten Dicken enthält. In dieser Spalte sind die Werte, die bei der Bestimmung der Bestäubungsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt wurden, in

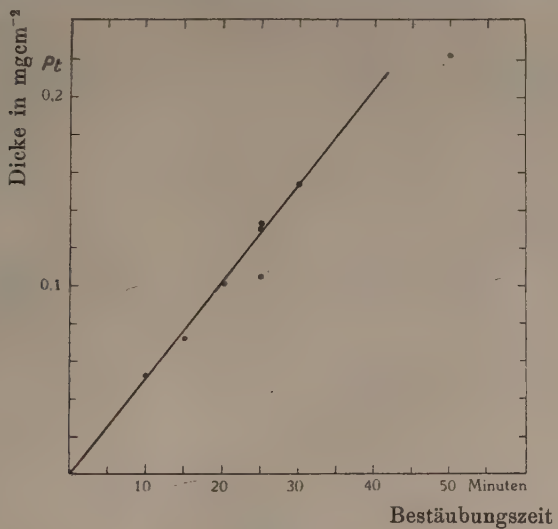

Fig. 10.

Klammern gesetzt. Für größere Dicken ergibt sich allgemein der berechnete Wert viel größer als der beobachtete.

Diese Abweichung erscheint nicht merkwürdig, wenn man bedenkt, daß der Apparat im Verlaufe eines Versuchs sich beträchtlich erwärmt, also seinen Zustand ändert.

Die Dicken der Kupferspiegel 6 und 7 sind viel kleiner als der Bestäubungszeit entspricht, liegen aber für sich wieder auf einer Geraden durch den Nullpunkt des Koordinatensystems. Wahrscheinlich erklärt sich das dadurch, daß bei der Herstellung dieser Schichten ein elektrischer Kontakt zwischen der Grundplatte und dem Metallbelag der inneren Glocke bestand. Nachdem ich ihren unteren Rand von Kupfer

befreit hatte, lagen die Punkte wieder auf der alten Geraden. Bei den weiteren Messungen habe ich dann sorgfältig hierauf geachtet. Trotzdem erscheint es möglich, daß die Abweichung zwischen beobachtetem und berechnetem Wert bei dem Platinspiegel 6 sich auf dieselbe Weise erklärt.

Die Dickenbestimmung durch Wägung hat zur Voraussetzung, daß die Schicht überall gleich dick ist. Diese Forderung war bei den kleinen Dimensionen meines Apparates nicht vollkommen erfüllt. Aus der Leitfähigkeit und bei geeigneten Dicken, auch schon aus der Absorption[1]) des Lichtes ergab sich, daß der Metallbelag nach dem dem Schutzblech zugekehrten Ende des Glasstreifens hin dünner wurde. Da aber anzunehmen ist, daß die Verteilung des Metalls für alle Spiegel aus demselben Material dieselbe ist, so hat dieser Fehler auf den Charakter der gefundenen Kurven keinen Einfluß. Die erhaltenen Dicken sind lediglich noch mit einem konstanten Faktor zu multiplizieren.

Spalte 5 der Tabb. 5—7 enthält die Dicke in $\mu\mu$, wie sie sich mit Hilfe des spezifischen Gewichtes ergibt. Es wurde angenommen für Kupfer 8,7, für Nickel 8,8 und für Platin 21,4. Dabei wurden die Werte der Spalte 4 benutzt, soweit sie nicht eingeklammert sind; in diesem Fall wurde auf Spalte 3 zurückgegriffen.

Widerstandsmessungen.

Der Widerstand der Kupferschichten nahm mit der Zeit langsam zu, nur bei sehr dünnen Schichten war die Zunahme beträchtlicher. So zeigte die Schicht 18 sofort nach dem Herausnehmen aus dem Vakuum deutliche Leitfähigkeit ($5 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}$), aber schon nach 30 Minuten war sie unter 10^{-6} gesunken. Bei den dickeren spielte diese Abnahme für die Bestimmung der Leitfähigkeit keine Rolle. Die Nickelschichten zeigten nur eine ganz geringe Widerstandszunahme. Die Platinschichten endlich waren gut konstant, nur bei den

1) Durch Schichten von 10^{-5} cm Dicke kann man eine schwache Lichtquelle (Fenster, Glühlampe) noch gut erkennen, solche von 10^{-6} cm sind ungefähr halbdurchlässig und solche von 10^{-7} cm kann man kaum noch sehen.

Tabelle 5.

Leitfähigkeit der Cu-Schichten.

Zerstäubungsstrom 4 M.-A. Spannung 1600 Volt. Bestäubungsgeschwindigkeit 0,00485 $mg\,cm^{-2}\,min^{-1}$.

1. Lfd. Nr.	2. Bestäub.-Zeit Min.	3. Metallmenge $mg\,cm^{-2}$ beobacht.	4. Metallmenge $mg\,cm^{-2}$ berechnet	5. Dicke $\mu\mu$	6. Flächenleitfähigkeit in Ohm^{-1} Str. St. M.-A.	7. I	8. II	9. Str. St. M.-A.	10. I	11. II	12. Leitfähigkeit Mittel	13. Spez. Leitfähigkeit $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$
1	30	0,141	0,145	167	200	2,93	2,82	300	2,92	2,81	2,87	$1{,}72 \cdot 10^{5}$
2	60	0,290	0,291	334	200	6,11	6,23	300	6,07	6,22	6,16	1,84
3	40	0,190	0,194	223	20	4,20	3,94	30	4,20	3,95	4,07	1,82
4	15	0,076	0,073	84	20	1,31	1,40	30	1,31	1,40	1,36	1,62
5	12	0,059	0,058	67	20	0,97	0,98	30	0,97	0,98	0,98	1,46
6	50	0,192	(0,242)	221	20	3,74	3 90	30	3,76	3,90	3,82	1,73
7	30	0,118	(0,145)	136	20	2,31	2,25	30	2,31	2,25	2,28	1,68
8	25	0,113		130	20	2,21	2,20	30	2,21	2,20	2,20	1,69
9	80	0,311	(0,388)	358	20	7,16	6,83	30	7,15	6,78	6,98	1,95
10	20	0,100	0,097	111	20	1,97	1,91	30	1,96	1,91	1,94	1,75
11	40	0,182	0,194	223	20	3,99	3,87	30	3,98	3,87	3,93	1,76
12	10	0,051	0,0485	56	20	0,780	0,815	30	0,781	0,811	0,797	1,42
13	5		0,0242	28	20	0,362	0,349	30	0,363	0,348	0,356	1,27
14	7		0,0339	39	20	0,497	0,531	30	0,495	0,530	0,513	1,32
15	2		0,0097	11,1	20	0,102	0,106	30	0,102	0,105	0,104	0,94
16	1		0,0048	5,6	20	0,034	0,027	30	0,033	0,026	0,030	0,54
17	$^{2}/_{3}$		0,0032	3,7	2	0,0022	0,0031				0,0026	0,070
18	$^{1}/_{2}$		0,0024	2,8		0,0000	0,0000				0,0000	0,000
19	3		0,0145	16,7	20	0,186	0,197	30	0,187	0,197	0,192	1,15
20	17	0,086	0,0825	95	20	1,64	1,58	30	1,64	1,59	1,61	1,70

Tabelle 6.

Leitfähigkeit der Ni-Schichten.

Zerstäubungsstrom 8 M.-A. Spannung 1800 Volt. Bestäubungsgeschwindigkeit 0,0032 $mgcm^{-2}\,min^{-1}$.

1. Lfd. Nr.	2. Bestäub.-Zeit Min.	3. Metallmenge $mg\,cm^{-2}$ beobacht.	4. Metallmenge $mg\,cm^{-2}$ berechnet	5. Dicke $\mu\mu$	6. Flächenleitfähigkeit in Ohm^{-1} Str. St M.-A.	7. I	8. II	9. Str. St. M.-A.	10. I	11. II	12. Leitfähigkeit Mittel	13. Spez. Leitfähigkeit $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$
1	20	0,055	(0,064)	62	20	0,091	0,085	30	0,091	0,085	0,088	$1{,}42 \cdot 10^{4}$
2	40	0,131	(0,128)	149	20	0,653	0,630	30	0,652	0,627	0,640	4,30
3	20	0,060	(0,064)	68	20	0,117	0,132	30	0,117	0,131	0,124	1,82
4	40	0,125	(0,128)	142	20	0,581	0,658	30	0,580	0,657	0,619	4,36
5	30	0,096	0,096	109	20	0,295	0,291	30	0,294	0,290	0,292	2,68
6	15	0,054	0,048	55	20	0,081	0,078	30	0,082	0,077	0,080	1,45
7	120	0,353	(0,384)	402	20	2,07	2,23	30	2,07	2,23	2,15	5,35
8	10	0,039	0,032	36	10	0,0466	0,0482	20	0,0466	0,0483	0,0474	1,32
9	70	0,215	0,224	254	20	1,20	1,29	30	1,20	1,29	1,24	4,88
10	30	0,104	0,096	109	20	0,341	0,382	30	0,339	0,384	0,362	3,32
11	5		0,0160	18,2	10	0,0250	0,0260	15	0,0251	0,0260	0,0255	1,40
12	3		0,0096	10,9	5	0,0134	0,0127	10	0,0135	0,0128	0,0131	1,20
13	2		0,0064	7,3	5	0,0079	0,0084	6	0,0079	0,0084	0,0082	1,12
14	$^1/_3$		0,0011	1,25							$<10^{-6}$	0,00
15	7		0,0224	25,4	10	0,0314	0,0302	15	0,0314	0,0302	0,0308	1,21
16	35	0,120	0,112	127	20	0,464	0,512	30	0,463	0,512	0,488	3,85
17	?	0,067		76	20	0,168	0,181	30	0,168	0,181	0,174	2,29

Tabelle 7.

Leitfähigkeit der Pt-Schichten.

Zerstäubungsstrom 6 M.-A. Spannung 1300 Volt. Bestäubungsgeschwindigkeit 0,0051 $mgcm^{-2}\,min^{-1}$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
Lfd. Nr.	Best.-Zeit	Metallmenge $mg\,cm^{-2}$		Dicke	Flächenleitfähigkeit in Ohm^{-1}						Leitfähigkeit Mittel	Spez. Leitfähigkeit $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$	Temp.-Koeff. in ‰ bezogen auf 18° C.		
	Min.	beobacht.	berechnet	$\mu\mu$	Str. St. M.-A.	I	II	Str. St. M.-A.	I	II			steig. Temp.	sink. Temp.	Mittel
1	20	0,101	0,102	48	20	0,110	0,117	30	0,109	0,117	0,113	$2{,}36 \cdot 10^{4}$	0,55	0,58	0,56
2	30	0,154	0,153	72	20	0,173	0,168	30	0,172	0,166	0,170	2,36	0,59	0,61	0,60
3	50	0,222	(0,255)	104	20	0,246	0,261	30	0,246	0,260	0,253	2,43	0,65	0,63	0,64
4	100	0,417	(0,510)	195	20	0,470	0,499	30	0,470	0,500	0,485	2,48	0,73	0,63	0,68
5	70	0,282	(0,357)	132	20	0,312	0,330	30	0,311	0,329	0,320	2,42	0,62	0,62	0,62
6	25	0,105	(0,128)	49	20	0,111	0,114	30	0,110	0,114	0,112	2,29	0,54	0,55	0,54
7	150	0,524	(0,765)	245	20	0,613	0,640	30	0,610	0,641	0,626	2,56			
8	15	0,072	0,076	35,5	20	0,0722	0,0759	30	0,0723	0,0758	0,0740	2,08	0,56	0,53	0,54
9	25	0,132	0,128	60	20	0,145	0,153	30	0,145	0,152	0,149	2,48	0,62	0,65	0,64
10	10	0,052	0,051	23,8	10	0,0530	0,0545	15	0,0529	0,0546	0,0538	2,26	0,45	0,43	0,44
11	5		0,0255	11,9	10	0,0265	0,0278	15	0,0266	0,0279	0,0272	2,28	0,48	0,46	0,47
12	3		0,0153	7,2	8	0,0167	0,0169	10	0,0166	0,0168	0,0168	2,33	0,40	0,48	0,44
13	2		0,0102	4,8	5	0,0100	0,0106	8	0,0101	0,0106	0,0103	2,15	0,54	0,54	0,54
14	1,1		0,0056	2,6	2	0,0037	0,0039	3	0,0037	0,0039	0,0038	1,46	0,44	0,44	0,44
15	0,5		0,0026	1,2							$2 \cdot 10^{-6}$	0,002			
16	7		0,0357	16,7	10	0,0381	0,0397	20	0,0381	0,0398	0,0389	2,33	0,51	0,52	0,52
17	25	0,130	0,128	60	20	0,138	0,145	30	0,138	0,145	0,142	2,37			

dünnen Schichten machte sich eine Widerstandsabnahme bemerkbar, die durch Erwärmen beschleunigt wurde. Der Grund

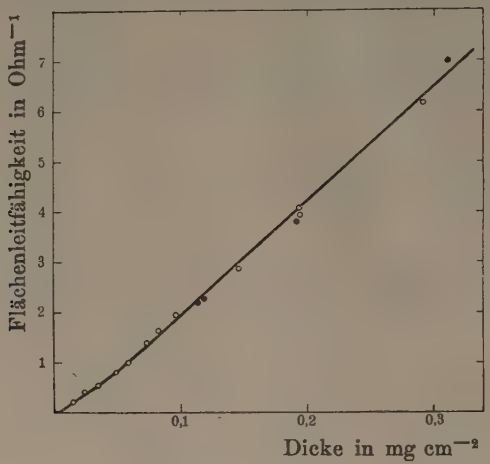

Fig. 11 (Cu).

dafür, daß dicke Schichten diese nicht zeigten, ist wohl darin zu suchen, daß diese bei der Herstellung schon genügend heiß wurden.

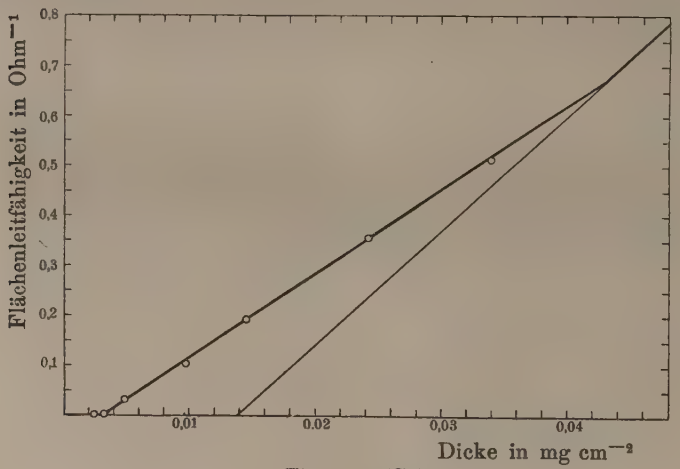

Fig. 11a (Cu).

Zu den spezifischen Widerstandsmessungen diente derselbe Apparat wie bei den Silberspiegeln. Die Tabb. 5—7 ent-

halten die Ergebnisse. Spalte 6 gibt die Primärstromstärke an, Spalte 7 die Flächenleitfähigkeit zwischen Kontaktspitze

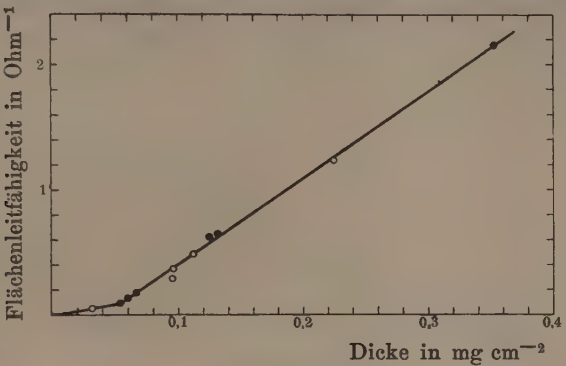

Fig. 12 (Ni).

1 und 2, Spalte 8 die Leitfähigkeit zwischen Kontaktspitze 2 und 3. Die Spalten 9—11 enthalten Analoges für einen an-

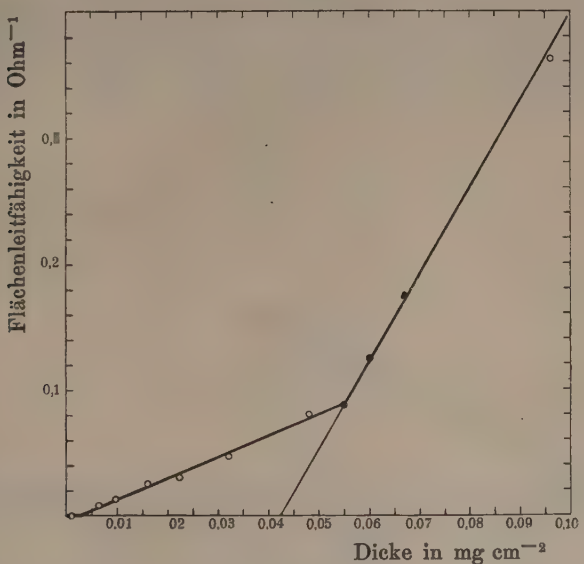

Fig. 12a (Ni).

deren Meßstrom. Die Spalten 7 und 8 sollten mit den Spalten 10 und 11 übereinstimmen; sie tun das auch mit hinreichender Genauigkeit. Spalte 12 enthält das Mittel aus

7, 8, 10, 11. Spalte 13 endlich gibt die spezifische Leitfähigkeit, also die Leitfähigkeit eines Zentimeterwürfels, an, berechnet aus Spalte 12 und 5. In den Figg. 11, 12 und 13

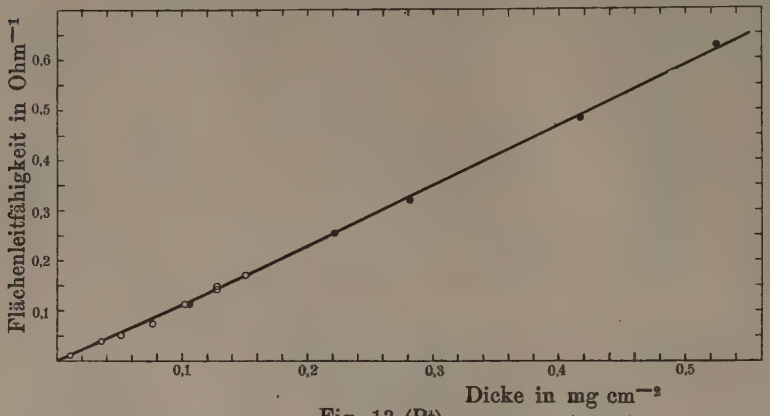

Fig. 13 (Pt).

sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Messungen an den Spiegeln, für deren Dicke der mit der Wage gefundene Wert direkt eingesetzt wurde, sind durch Vollkreise bezeichnet.

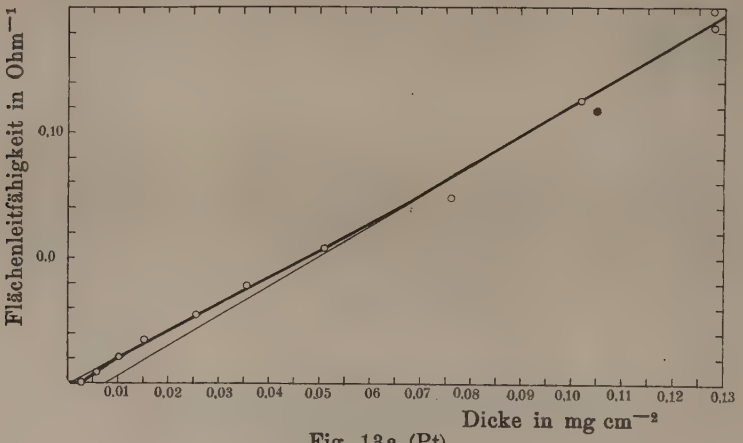

Fig. 13a (Pt).

War die Dicke aus der Bestäubungszeit berechnet, so sind Hohlkreise verwandt. In den Figg. 11a, 12a und 13a sind die unteren Teile der Kurven in vergrößertem Maßstab gezeichnet.

Tab. 7 enthält in Spalt 14, 15 und 16 noch den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. In Fig. 14 ist er graphisch dargestellt. Die Messungen wurden in ähnlicher

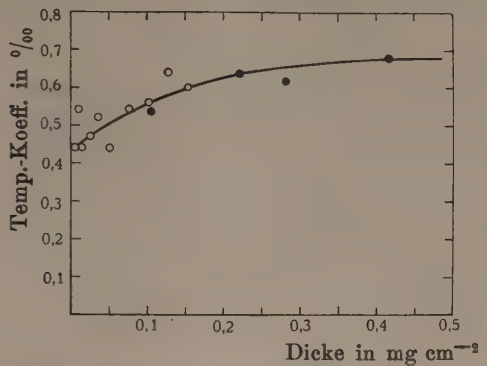

Fig. 14. Temp.-Koeff. v. Pt.

Weise ausgeführt wie bei den Silberspiegeln. Da die Schichtenden aber hier nicht verdickt waren, habe ich, um die Übergangswiderstände unschädlich zu machen, den Gesamtwiderstand des Spiegels durch Ritzen vergrößert (siehe Fig. 15).

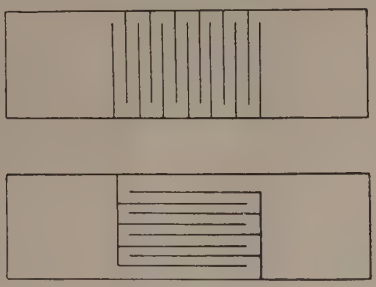

Fig. 15.

Die zweite Form der Strichführung ist vorzuziehen, weil man bei ihr nur zweimal an den Rand der Platte gelangt. Die sehr dünnen Platinschichten wurden erst im Wasserdampfbad gealtert.

Der Temperaturkoeffizient des Kupfers war wegen der ständigen Widerstandszunahme kaum zu bestimmen. Ich habe mir schließlich so geholfen, daß ich den Gang des Wider-

standes bei verschiedenen Temperaturen verfolgte und dann durch graphische Extrapolation den Anteil der Temperatur an der Änderung bestimmte. Tab. 8 enthält die Ergebnisse, die nur als rohe Annäherung zu betrachten sind.

Tabelle 8.

Dicke mg cm^{-2}	Temperaturkoeff. $^0/_{00}$
0,0097	0,66
0,024	0,84
0,034	0,78
0,048	0,78
0,097	1,18
0,311	1,02

Bei Nickel waren die Messungen schon eher auszuführen, aber auch da habe ich noch extrapolieren müssen. Tab. 9 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 9.

Dicke mg cm^{-2}	Temperaturkoeff. in $^0/_{00}$ bez. auf 18°		
	b. Erwärmen	b. Abkühlen	Mittel
0,010	0,29	0,12	0,20
0,016	0,30	0,25	0,28
0,022	0,23	0,19	0,21
0,032	0,10	0,24	0,17
0,048	0,37	0,36	0,36
0,067	1,12	1,16	1,14
0,096	1,23	1,37	1,30
0,224	2,07	2,07	2,07

Für die Größe der Fehler dürften die Abweichungen zwischen den beim Erwärmen und den beim Abkühlen beobachteten Werten ein Maß sein.

Wie die Kurven in Figg. 11—13 zeigen, liegen für dicke Schichten die die Leitfähigkeit darstellenden Punkte auf einer Geraden, deren Verlängerung die positive Dickenachse in beträchtlicher Entfernung vom Nullpunkt schneidet; für dünne liegen sie auf einer zweiten weniger steilen Geraden, die aber

auch noch durch die positive Abszissenachse geht. Da der Abstand des Schnittpunktes vom Anfangspunkt von Kupfer über Nickel zu Platin abnimmt und bei diesem innerhalb der Beobachtungsfehler Null ist, so ist anzunehmen, daß diese Erscheinung in der Oxydation der Schichten bis zum Messen ihren Grund hat. Der Knick auf der Platinkurve, der sich bei 0,01 mg bemerkbar macht, dürfte dem von Patterson gefundenen entsprechen und seinen Grund in mangelnder Planparallelität der Schicht haben.

Abgesehen von diesem Knick kann man die gemessenen Werte als Summe zweier Leitfähigkeiten auffassen, die beide linear von der Dicke abhängen; während aber die eine schon bei sehr kleinen Dicken beginnt, wird die andere erst bei größeren (ca. 50 $\mu\mu$) von Null verschieden. Aus den Kurven ergibt sich

$$L_{Cu} = (16{,}7\ x - 0{,}050\ ) + (6{,}0\ x - 0{,}261)$$
$$L_{Ni} = (\ 1{,}67\, x - 0{,}004\ ) + (5{,}22\, x - 0{,}288)$$
$$L_{Pt} = (\ 1{,}07\, x - 0{,}0005) + (0{,}13\, x - 0{,}0085).$$

L ist die Flächenleitfähigkeit in Ohm^{-1} und x die Dicke in mg cm^{-2}. Bei Anwendung dieser Gleichungen ist zu beachten, daß keine der Klammern negativ werden kann. Ergibt sich für eine ein negativer Wert, so ist sie Null zu setzen. Bei Kupfer und Platin ist die erste Klammer für alle Dicken größer als die zweite; bei Nickel dagegen überwiegt sie nur bei dünnen Schichten, während sie mit wachsender Dicke schließlich von der zweiten übertroffen wird.

Hrn. Geheimrat Riecke möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung, die ich stets bei ihm gefunden habe, verbindlichst danken. Auch Hrn. Privatdozenten Dr. Bestelmeyer bin ich für seine Hilfe bei der Aufstellung des Zerstäubungsapparates zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Riede, gothaischer Staatsangehörigkeit, wurde am 21. Juni 1888 zu Wechmar, Kreis Ohrdruf, geboren. Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule fand ich Aufnahme in der Realschule zu Ohrdruf. Ostern 1905 trat ich in die Erfurter Oberrealschule ein, an der ich Ostern 1908 das Reifezeugnis erwarb. Ich widmete mich dem Studium der Mathematik, Physik und Chemie, und zwar Sommersemester 1908 in Genf, Wintersemester 1908/9 in Berlin, Ostern 1909 bis Ostern 1910 in München und von da an in Göttingen.

Meine akademischen Lehrer in den oben genannten Fächern waren: Aschkinass, Bestelmeyer, Börnstein, Cailler, Diels, Frobenius, Guye, Hilbert, Koch, Koebe, Kötz, Landau, Lindemann, Madelung, Meyer, Michelson, Nernst, Pringsheim, Rausch v. Traubenberg, Riecke, Röntgen, Runge, Simon, Sommerfeld, Tammann, Toeplitz, Voigt, Voss, Wallach, Wiechert und Zsigmondy.

Allen bin ich zu Dank verpflichtet.